

非晶質およびペロブスカイト類似構造を有する軽金属水素化物の合成と水素化特性

著者	池田 一貴
号	3
学位授与番号	55
URL	http://hdl.handle.net/10097/37938

氏 名	いけ だ かず たか 池 田 一 貴
授 与 学 位	博士 (学術)
学 位 記 番 号	学術 (環) 博第 5 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	非晶質およびペロブスカイト類似構造を有する 軽金属水素化物の合成と水素化特性
指 導 教 員	東北大学教授 我妻 和明
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学助教授 折茂 慎一 東北大学教授 丸山 公一 東北大学教授 後藤 孝 東北大学教授 我妻 和明 (工学研究科)

論 文 内 容 要 旨

本研究では、非晶質構造を有する水素化物として MgNiH_2 、またペロブスカイト類似構造を有する水素化物として CaNiH_3 および NaMgH_3 について、合成過程または生成可能領域と水素化特性を明らかにした。

本研究における非晶質構造水素化物 MgNiH_2 は熱力学的に準安定である。この MgNiH_2 は Zr-Ni 系などにおいて報告されている従来の非晶質構造水素化物と異なり、水素圧力-組成-等温線において明瞭なプラトー領域を示すことを見出した。これは水素貯蔵機能に対して重要な特性である。また、このプラトー領域の出現は、水素原子の周囲における局所構造が要因となっていることを解明した。さらに、 Mg サイトまたは Ni サイトの元素置換により、非晶質構造合金およびその水素化物に対して熱力学的安定性の制御に関する知見を得た。

一方、ペロブスカイト類似構造を有する水素化物は、水素を構成元素とする水素化物である。本研究では、 CaNiH_3 および NaMgH_3 を合成して、構成元素のイオン半径による幾何学的条件を用いて生成可能領域を導き出すとともに、各構成元素の周囲における電子構造を解明した。また、水素化特性については、分解・再結合により進行する、可逆的な脱水素化・水素化反応を実験的に明らかにした。また、元素置換によって脱水素化反応が促進されることも確認した。

主要な結果は以下の通りである。

(1) 非晶質構造水素化物 $\text{MgNi}\cdot\text{H}$

$\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x$ ($x = 1.00$)において、非晶質構造を有する準安定合金 MgNi を合成した。その合成過程は、ナノ構造化した Mg_2Ni と Ni との固相反応を経て非晶質構造が生成する。非晶質構造 MgNi 中の水素は $[\text{2Mg2Ni}]$ 型の四面体サイトを占有する。その水素占有サイトのエネルギー幅は狭く、水素圧力・組成・等温線において非晶質では初めてプラトー領域を示した。

(2) 非晶質構造水素化物 $(\text{Mg}, \text{Li}, \text{Al})(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})\cdot\text{H}$

非晶質構造 MgNi の Mg サイトを Li もしくは Al で、また、 Ni サイトを Co もしくは Cu で部分置換することにより、非晶質構造を有する $(\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x)\text{Ni}\cdot\text{H}$ ($x = 0 \sim 0.75$)、 $(\text{Mg}_{1-y}\text{Al}_y)\text{Ni}\cdot\text{H}$ ($y = 0 \sim 0.20$)、 $\text{Mg}(\text{Ni}_{1-z}\text{T})\cdot\text{H}$ ($z = 0 \sim 0.50$, $\text{T} = \text{Co}, \text{Cu}$) を合成した。 Mg サイトの部分置換では、金属原子数に対する電子数 (e/a) を制御することにより電子化合物 $(\text{Mg}_{1-y}\text{Al}_y)\text{Ni}\cdot\text{H}$ ($y = 0.30 \sim 1.00$) が生成して合金の熱力学的安定性が上昇するが、水素占有サイトのエネルギー準位は不安定化する。 Ni サイトの部分置換では、非晶質構造に特有な結晶化反応の温度と水素占有サイトに対する熱力学的安定性の制御が可能であることを明らかにした。

(3) ペロブスカイト類似構造水素化物 $\text{CaNi}\cdot\text{H}$

$\text{Ca}_{2-x}\text{Ni}_x\text{H}$ ($x = 0.67 \sim 1.00$)において、ペロブスカイト類似構造を有する CaNiH_3 などを合成した。水素の量および位置を明らかにすることにより、この CaNiH_3 がペロブスカイト構造酸化物 ABO_3 と同様の原子配置をしていることを確認した。電子構造解析の結果、 CaNiH_3 中の Ca は陽イオンとして存在しているが、 Ni の電子密度分布は水素と重なり、イオン結合性が弱められていることがわかった。さらに、 CaNiH_3 からは一部の水素が 373 K 程度から脱水素化し、550 K 程度までペロブスカイト構造を維持したまま、 $\text{CaNiH}_{3-\delta}$ に対して $\delta = 0.5$ まで水素が欠損することが明らかになった。

(4) ペロブスカイト類似構造水素化物 $\text{NaMg}\cdot\text{H}$

NaH と MgH_2 を水素雰囲気でミリング処理することにより、ペロブスカイト類似構造を有する NaMgH_3 を合成した。また、 Na サイトを Li または Mg で部分置換した $(\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.33})\text{Mg}\cdot\text{H}$ および $(\text{Na}_{0.80}\text{Mg}_{0.20})\text{Mg}\cdot\text{H}$ もペロブスカイト類似構造を示した。これらの結果から、ペロブスカイト構造が生成する組成領域は、構成元素のイオン半径による幾何学的条件によって説明できる。また、電子構造解析の結果、 NaMgH_3 に存在するふたつの水素占有サイトに位置する水素は、 $1/3$ が Na と強いイオン結合を形成し、残りの $2/3$ の水素が Mg と弱いイオン結合を形成している。そのため、この軽金属によって構成される NaMgH_3 においては、6 mass% もの水素が2段階の過程を経て脱水素化する。また、脱水素化後の再水素化も可能であることから、この NaMgH_3 は分解・再結合によって可逆的に脱水素化・水素化反応が進行することが明らかになった。さらに、 Na サイトの Li または Mg による部分置換は脱水素化反応を促進する。

図に概念を示すように、本研究は、従来の安定な合金を水素化して得られる水素化物とは異なり、準安定な合金を水素化した水素化物、もしくは、水素を構成元素とする水素化物を合成し、その詳細な原子構造および電子構造と水素化特性との相関を解明するという観点で進められた。したがって、これまでにない水素化特性を実験的に明らかにすることができた。これらの新規な構造を有する水素化物における水素化特性は、今後の水素化物に対する研究分野の視野を広げるものであり、すぐれた水素貯蔵特性を有する水素化物の設計にとって重要な知見である。

近年の深刻な環境問題に地球温暖化やエネルギー問題が挙げられるが、それらは化石エネルギーの大量消費が要因といわれている。その解決手段として、化石エネルギーの替わりに水素エネルギーを使用する燃料電池が有望視されている。しかし、その水素を貯蔵する技術はいまだ確立されておらず、高圧水素、液体水素、水素化物の状態での水素貯蔵が期待されている。その中でも、水素化物における貯蔵は、安全性・効率の両面において優れているため、材料開発が世界中で行われている。本研究において得られた知見が、水素貯蔵技術へと発展し、環境問題解決の一助となることを信じている。

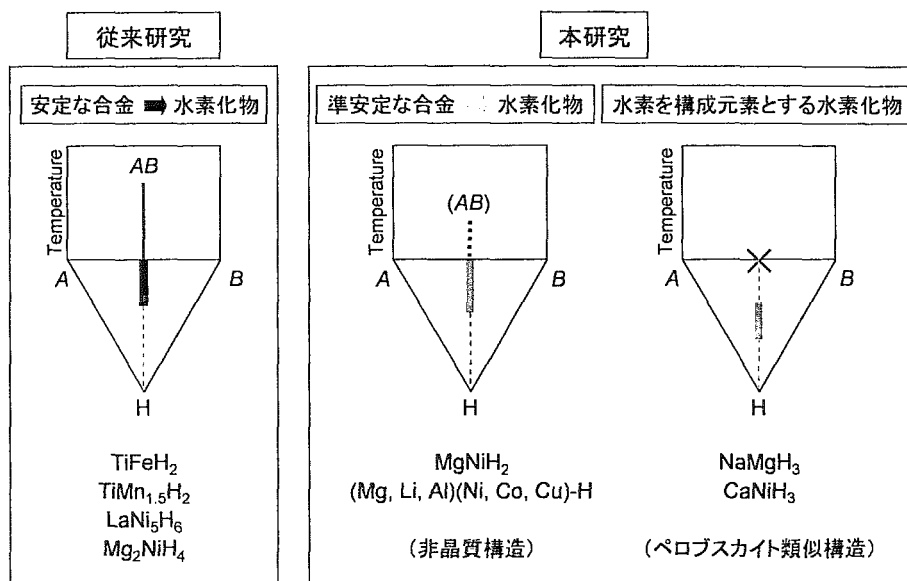


図 本研究の概念。

論文審査結果の要旨

本論文は、従来の安定な合金を水素化して得られる水素化物とは異なり、準安定な合金を水素化した水素化物、もしくは、水素を構成元素とする水素化物を合成し、その詳細な原子構造および電子構造と水素化特性との相関を解明した。

本論文では、準安定な合金を水素化した水素化物として非晶質構造を有する水素化物 MgNiH_2 に着目し、その非晶質構造の生成過程を詳細に調べた。また、非晶質構造では初めての、水素圧力・組成・等温線におけるプラトー領域の出現を明らかにした。その要因は $[\text{2Mg2Ni}]$ 型の四面体サイトへ水素が固溶することであり、これを非晶質構造合金 MgNi と B2 型構造合金 AlNi との相関からも確認している。さらに、この非晶質構造 MgNi-H の元素置換により、合金および水素化物の熱力学的安定性を制御できることも言明している。

一方、水素を構成元素とする水素化物としてはペロブスカイト類似構造を有する水素化物を対象とした。構成元素のイオン半径などによる幾何学的条件により導き出した生成可能領域に基づき、ペロブスカイト類似構造を有する水素化物 CaNiH_3 および NaMgH_3 の合成に成功した。また、詳細な電子構造解析を行うことにより、これらの水素化物がともにイオン結合性を有していることを実験的に解明した。さらに、ペロブスカイト類似構造を有する水素化物が、構造を維持したまま、または分解/再結合により、可逆的に脱水素化/水素化反応することも明らかにした。

したがって、本論文はこれまでにない観点による水素化物の研究を行っており、原子構造または電子構造に密接に関係した多様な水素化特性に関する重要な知見を得ている。本論文の成果の一部は、すでに 15 編の学術論文によって認められている。したがって本論文は、今後の水素化物に対する研究分野の視野を広げるものであり、すぐれた水素貯蔵特性を有する水素化物の設計に対して多大なる貢献が見込まれる。さらに、本論文の結果は燃料電池開発などに不可欠な水素貯蔵技術への寄与としても大いに期待される。

よって、本論文は博士（学術）の学位論文として合格と認める。